

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-199532

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl.

C03B 20/00

C03B 8/04

G02B 1/00

(21)Application number : 03-182857

(71)Applicant : SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.1991

(72)Inventor : NISHIMURA HIROYUKI
FUJINOKI AKIRA
MATSUTANI TOSHIKATSU
TAKITA MASATOSHI

(54) PRODUCTION OF QUARTZ GLASS MEMBER FOR EXCIMER LASER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a quartz glass member small in the degradation of light transmissivity in ultraviolet region due to the irradiation of ultraviolet by using an alkoxy silane compound having a specific chemical formula as a raw material in direct flame hydrolyzing method.

CONSTITUTION: The quartz glass is obtained by flame hydrolyzing the alkoxy silane compound having the chemical formula, $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$, and depositing and fusing to vitrify the formed silica particulate on a rotating heat resistant base body to obtain the quartz glass. The quartz glass is homogenized to form a quartz glass molding member having no striae at least in one direction and excellent in uniformity and is annealed to remove strain. In the formula, R_1 and R_2 are the same or different kind of aliphatic univalent hydrocarbon group and (n) is an integer of 0-3. By the method, the intrinsic defect causing paramagnetic defect produced by ultraviolet irradiation, for instance, the conc. of impurities such as chlorine is decreased, so that the quartz glass molding member for excimer laser excellent in uniformity is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2588447

[Date of registration] 05.12.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199532

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 20/00				
8/04				
G 0 2 B 1/00		8807-2K		

審査請求 有 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-182857

(22)出願日 平成3年(1991)6月29日

(71)出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 西村 裕幸

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越

石英株式会社石英技術研究所内

(72)発明者 藤ノ木 朗

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越

石英株式会社石英技術研究所内

(74)代理人 弁理士 武田 正彦 (外2名)

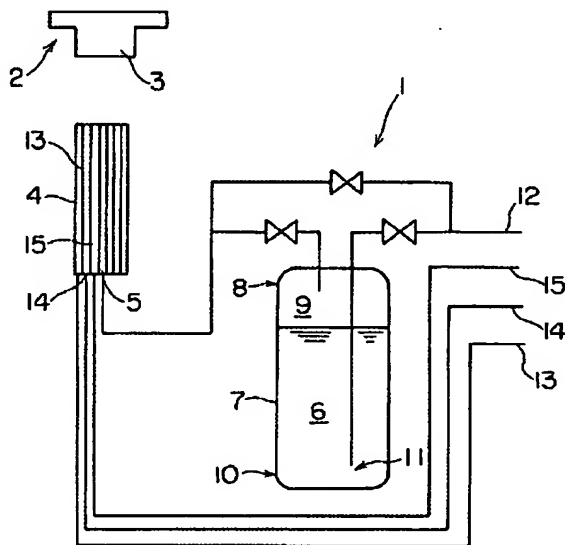
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エキシマレーザー用石英ガラス部材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 エキシマレーザー照射時に生成する常磁性欠陥の量を減少させることができる。

【構成】 直接火炎加水分解法において、原料として、化学式 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (式中、 R^1 、 R^2 は、同一又は異種の脂肪族一価炭化水素基、 n は0乃至3の整数を示す)を有するアルコキシシラン化合物を用いて石英ガラスを製造する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $R^1_nSi(OR^2)_4-n$ 。(式中、 R^1 、 R^2 は、同一又は異なる脂肪族一価炭化水素基、 n は0乃至3の整数を示す)を有するアルコキシシラン化合物を、酸水素炎により火炎加水分解し、生成する微粒子シリカを回転している耐熱性基体上に堆積・溶融ガラス化させて石英ガラスを製造し、該石英ガラスを均質化処理することにより、少なくとも一方向に脈理を有しない高均質石英ガラスを形成し、該高均質石英ガラスをアニール処理することを特徴とするエキシマレーザー用石英ガラス部材の製造方法。

【請求項2】 棒状の石英ガラスの均質化処理が1600℃以上の温度で行われることを特徴とする請求項1に記載のエキシマレーザー用石英ガラス部材の製造方法。

【請求項3】 高均質の石英ガラスの成形が1500℃以上の温度で行われることを特徴とする請求項1に記載のエキシマレーザー用石英ガラス部材の製造方法。

【請求項4】 アニール処理が800℃乃至1250℃の温度範囲の温度下で行われることを特徴とする請求項1に記載のエキシマレーザー用成形ガラス部材の製造方法。

【請求項5】 アルコキシシランがメチルトリメトキシシランであることを特徴とする請求項1に記載のエキシマレーザー用石英ガラス部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線、特にエキシマレーザーの照射に対して優れた安定性を有する光学用石英ガラス部材の製造方法に関する。また、本発明は、半導体チップ製造用のエキシマレーザーを用いたリソグラフィ用ステッパーレンズ、その他エキシマレーザー光に使用される光学部材に好適に使用される石英ガラス部材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化に伴い、ウエハー上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術においても、サブミクロン単位の描画技術が要求されており、より微細な線幅描画を行うために、露光系の光源との短波長化が進められてきている。このため、例えば、リソグラフィ用のステッパーレンズには、優れた均質性と優れた紫外線の透過性、及び紫外線照射に対して強い耐性が要求されている。ところが、従来の一般的な光学ガラスを用いたレンズでは紫外線の透過性が極めて悪く、例えば、使用波長が365nm(i線)より短い波長領域では光透過率が急激に減少し、実質上使用することが困難であった。また、光吸収によるレンズの発熱によって、レンズの焦点距離やその他の特性を狂わせる要因となっている。このようなことから、紫外線透過材料として、石英ガラスが用いられてきた。

【0003】しかしながら、天然の水晶を原料とした石

英ガラスは、250nm以下の波長領域の光透過性が悪く、また、紫外線の照射によって、紫外線領域に新たな光の吸収を生じて、紫外線領域における光の透過性は更に低下する。この石英ガラスにおける光の吸収は、石英ガラス中の不純物に起因するために、紫外線領域で使用される光学部材には、不純物含有量の少ない合成石英ガラスが用いられている。この合成石英ガラスは、通常、紫外線吸収の原因となる金属不純物の混入を避けるために、高純度のシリコン化合物、例えば四塩化けい素($SiCl_4$)などの蒸気を、直接酸水素炎中に導入して、火炎加水分解させてガラス微粒子を直接回転する耐熱性基体上に堆積・溶融ガラス化させて、透明なガラスとして製造されている。

【0004】このようにして製造された透明な合成石英ガラスは、190nm程度の短波長領域まで良好な光透過性を示し、紫外線レーザー光、例えば具体的には前記i線の他に、 $KrF(248nm)$ 、 $XeCl(308nm)$ 、 $XeBr(282nm)$ 、 $XeF(351, 353nm)$ 、 $ArF(193nm)$ 等のエキシマレーザー光及びYAGの4倍高調波(250nm)等についての透過材料として用いられてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】原料四塩化けい素の一層の高純度化と共に酸水素燃焼炎による火炎加水分解の工程を改善することによって、金属不純物元素が0.1ppm以下の高純度石英ガラスを合成し、かつ前記火炎加水分解の条件を調節することによって製造される合成石英ガラス中に所定濃度のOH基が含まれるようにし、これによって耐レーザー性に優れた光学用の石英ガラス素体を得る試みがなされている(特開平1-167258号公報)。

【0006】しかしながら、このような方法は一応効果はあるものの、未だ十分とはいえない。また、製造工程の制御に困難をとまなう技術的、経済的不利がある。ところで、合成石英ガラスに紫外線を照射することによって新たに生じる紫外線領域における光の吸収は、専ら、石英ガラス中の固有欠陥から光反応により、生じた常磁性欠陥によるものと考えられている。このような常磁性欠陥による光吸収は、これまでESRスペクトルなどで数多く同定されており、例えば、 E' センター($Si\cdot$)や $NBOHC(Si-O\cdot)$ などがある。

【0007】以上のように、常磁性欠陥は、一般的には、光学的吸収帯を有している。したがって、石英ガラスに紫外線を照射した場合、石英ガラスの常磁性欠陥による紫外線領域で問題となる吸収帯は、例えば、 E' センターの215nmと、まだ正確に同定されていないが、260nmがある。これらの吸収帯は比較的にブロードでかつ、強い吸収を生じるときがあり、例えば、 ArF レーザー(193nm)や KrF レーザー(248nm)の透過材料として用いる場合には大きな問題となっ

ている。常磁性欠陥の原因となる石英ガラス中の固有欠陥は、例えば SiOH や SiCl などの SiO_2 以外の構造をしたものや、 Si-Si 、 Si-O-O-Si などの酸素欠損、酸素過剰の構造をしたものである。本発明は、エキシマレーザに使用される合成石英ガラスにおいて、強い紫外線照射にともなう生じる紫外線領域における光透過率の低下に係る問題点を解決することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、エキシマレーザに使用される合成石英ガラスにおいて、強い紫外線照射にともなう生じる紫外線領域における光透過率の低下を極力低減した合成石英ガラスの製造方法を提供するものであり、特に、エキシマレーザ用のステッパレンズに好適に使用しうる石英ガラス材の製造方法を提供するものである。

【0009】本発明者らは、上記の課題を解決するために研究を重ねた結果、原料として、例えば、メチルトリメトキシシラン $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]_n$ 等のアルキルポリアルコキシシラン又はアルコキシシランを用い、直接火炎加水分解法により棒状の合成石英ガラスを形成し、次にこの合成石英ガラス中の脈理を除去する均質化処理をし、所望の形状に成形し、成形後の歪を除去するアニール処理をすることにより、均質性がよく、かつ、耐エキシマレーザ性の優れた石英ガラス体が得られることを見いだした。

【0010】即ち、本発明は、化学式 $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ (式中、 R^1 、 R^2 は、同一又は異種の脂肪族一価炭化水素基、 n は0乃至3の整数を示す) を有するアルコキシシラン化合物を、酸水素炎により火炎加水分解し、生成する微粒子シリカを回転している耐熱性基体上に堆積・熔融ガラス化させて石英ガラスを製造し、該石英ガラスを均質化処理することにより、少なくとも一方向に脈理を有しない高均質石英ガラスを形成し、該高均質石英ガラスをアニール処理することを特徴とするエキシマレーザ用石英ガラス部材の製造方法にある。

【0011】本発明においては、前記した化学式 $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ を有するアルコキシシラン化合物が原料として使用される。このアルコキシシランの酸水素炎による火炎加水分解においては、該アルコキシシラン中のメチル基及びメトキシ基は、最終的には酸水素炎中で燃焼し、炭酸ガスまで分解される。したがって、メチルトリメトキシシランの場合は、一般的なゾル-ゲル法の場合と同様、メトキシ基に対しては加水分解反応が生じ、メチル基に対しては酸化反応が生じる。

【0012】本発明においては、酸水素炎による火炎加水分解反応には、従来の直接火炎加水分解法の場合と同様に、多重管バーナー、少なくとも3重管より多層のバーナーを使用することができる。この場合、最も内層にキャリアガス（通常は酸素）と共に原料ガスを導入

し、外層にはそれぞれ酸素及び水素を導入する。しかしながら、原料として、メチルトリメトキシシランが使用される場合は、メチルトリメトキシシランは、比較的酸素と活性な性質を有しているので、キャリアガスとして酸素を用いないことが望ましい。

【0013】また、本発明においては、メトキシシランを原料として使用するので、原料の線速度が遅いときには、バーナーノズルの先端で隣接する酸素ガスと反応が起こるために、バーナーノズルの先端にガラスが堆積し、閉塞する危険が生じるので、原料ガスポートと酸素ガスポートとの間に、もう1層不活性ガスのポートを設けることが望ましい。このような原料のキャリアガスとしては、不活性ガス、例えば、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、窒素 (N_2) が望ましく、更に使用するバーナーは4層管以上にすることが望ましい。

【0014】本発明において、直接火炎加水分解法により形成された合成石英ガラスは、回転するターゲット上に、生成する微粒子シリカを堆積と同時に熔融ガラス化させ、ガラスを成長させて製造されるので、製造された合成石英ガラスには、例えば作成温度の時間的な変化等によって、成長面に沿って層状に脈理が形成される。したがって、本発明においては、少なくとも一方向に脈理を有しない、好ましくは三方向に脈理を有しない高均質石英ガラスを形成するように、合成石英ガラスの脈理を除去する均質化処理が実施される。このような脈理を除去除去する均質化処理方法としては、例えば、米国特許第2,904,713号、米国特許第3,128,166号、米国特許第3,128,169号及び米国特許第3,485,613号等に開示の、従来使用の一般的方法がある。

【0015】この方法は、脈理のある石英ガラスを、棒状の形体として施盤に保持して、バーナー加熱又は電気加熱により、該棒状石英ガラスを局部的に、軟化点以上の温度に加熱し、一方施盤を回転させて、脈理が消えるまで棒状石英ガラスの軟化部分にせん断を与えることによって行われる。この際、バーナー及び電気による棒状石英ガラスの加熱位置を順次移動して、最終的に棒状石英ガラス全体を均質化させる。棒状石英ガラスの加熱温度は、軟化点以上であり、現実には1600℃以上である。もちろん、石英ガラス上の加熱位置の移動速度などは、処理する素材の形状や重さによって適当に選択されるものである。

【0016】本発明において、石英ガラスの成形は、石英ガラス部材、例えばステッパレンズ等に使用するのに適した形状及び寸法に成形するために行われる。一般的には、所望の形状のルツボ内に石英ガラスを入れ、これを加熱炉で少なくとも1500℃以上に加熱し、石英ガラスの自重で成形する。ここで用いるルツボは、従来石英ガラスの成形に使用されるルツボであり、例えば、カーボン製のルツボなどがある。また、加熱炉として

は、従来、石英ガラスの成形に使用されるカーボンヒーター仕様のものを使用することができる。このため、使用される成形雰囲気は、真空又はHe、N₂などの不活性ガス雰囲気であり、加熱温度、加熱時間などは、所望する成形体の形状や寸法に応じて選択される。

【0017】本発明において、石英ガラス成形部材のアニール処理は、上記石英ガラス成形部材の歪を除去するために行われ、石英ガラス成形部材を、石英ガラスの歪点よりも高い温度まで加熱し、その後、該成形部材を徐冷して行われる。合成石英ガラスの歪点は約1025℃であるが、1100℃～1250℃まで加熱することが好ましい。エキシマレーザー用の光学材料として用いるには、歪は5nm/cm以下に抑える必要があるが、上記温度から徐冷することによって、歪はほぼ完全に除去することができる。徐冷はできるだけゆっくり行うことが好ましい。加えて、アニール処理は石英ガラス中の屈折率分布の均一化にも貢献している。

【0018】石英ガラスの屈折率は、仮想温度(Fictive Temperature)により決定されるので、アニール処理の際の仮想温度の設定が重要である。つまり、均一な屈折率分布を得るためには、処理する石英ガラス成形部材全体の仮想温度を均一にしなければならない。このため、一旦徐冷点以上の温度に石英ガラスを加熱したのち、一定時間の間その温度に保持して、ガラス内部の温度分布を均一にし、その後できるだけゆっくりと降温する。これは、石英ガラス中の任意の位置で、できるだけ温度差が生じないようにするためである。もし、この降温スピードを速くした場合、石英ガラス中の任意の位置で温度差が生じ、その結果、異なる仮想温度が設定され、均一な屈折率分布が得られない。

【0019】本発明において、上記アニール処理における加熱温度は、1200℃程度であり、加熱時間及び降温スピードは処理する素材の大きさや形状を考慮して、適当な条件が選ばれる。一般的に、大きな素材ほど加熱時間は長く、かつ、降温スピードは遅くするのが好ましい。

【0020】

【作用】本発明においては、前記した化学式R¹_nSi(OR²)_{4-n}を有するアルコキシシラン化合物が、石英ガラスの製造原料として使用するので、紫外線照射によって生成する常磁性欠陥のもとになる固有欠陥、例えば塩素などの不純物濃度が低減された石英ガラス成形部材が容易に製造することができる。したがって、本発明によると、常磁性欠陥の生成の少ない石英ガラス成形部材を製造することができる。本発明によると、紫外線照射に伴う紫外線領域の吸収増加が抑制され、かつ、均質性の優れた石英ガラス成形部材が得られるので、好適なエキシマレーザー用のステッパースペックルを提供することができる。

【0021】

【実施例】本発明の実施態様について、以下、例を挙げて説明するが、本発明は、以下の説明及び例示によって、何等制限されるものではない。図1は本実験に用いた石英ガラス製造装置の概略図である。石英ガラス製造装置1は、ターゲット部材2のターゲット部3の前方に、同心に形成されている四重管バーナ4が、その開口を向けて設けられている。四重管バーナ4の中央管路5の端部は、メチルトリメトキシシラン6が入れられているバブラー7の頭部8から上部空間部9に挿着されている。バブラー7の頭部8には、底部10に吹出口11を有する窒素キャリアガス導入路12が挿着されている。四重管バーナ4の外側管路13は水素ガス導入用であり、その内側の管路14は酸素ガス導入用であり、酸素ガス導入用管路14と中央管路5の間に位置する管路15は、シールガス用である。

【0022】本発明の石英ガラス製造装置1は以上のように形成されているので、窒素キャリアガスを窒素キャリアガス導入路12からバブラー7内に導入して、メチルトリメトキシシランを蒸発させ、窒素キャリアガスと共に四重管バーナ4に送られる。一方、水素ガス、酸素ガス及びシールガスは、夫々の導入路から四重管バーナ4に導入される。中央管路5から窒素キャリアガスと共に吹き出された、メチルトリメトキシシランは、水素ガスと酸素ガスにより形成される酸水素炎により加水分解及び酸化されて、二酸化ケイ素を生成し、この微粉状の二酸化ケイ素が回転しているターゲット上に堆積と同時に熔融ガラス化して棒状の石英ガラスが形成される。

【0023】四塩化けい素(SiCl₄)を原料とし、通常の直接火炎加水分解法により石英ガラスを作成する場合と同様に、原料にメチルトリメトキシシラン〔Si(CH₃)(OCH₃)₂〕を用いて、外径120mm、長さ500mmの棒状合成石英ガラス材を作成した(製品名Viosil-SCF、信越化学工業株式会社製)。該円柱状透明ガラス体の両端部に石英ガラス製の支持棒を取り付け、施盤のチャックに固定した。プロパンガスバーナーにより、上記の棒状合成石英ガラス材を加熱し、旋盤を回転させ、棒状合成石英ガラス材の軟化部分にせん断を与えた。この時の作業温度は、約2000℃であった。この処理が施された透明ガラスには3方向に脈理は観測されなかった。

【0024】上記加熱せん断処理を施した透明石英ガラス部分を切り出し、カーボンヒーター仕様の加熱炉によって成形し、外径240mm、長さ90mmの円柱状の成形体を得た。この時の成形温度は約1700℃で、窒素ガス雰囲気中で行った。引き続き得られた成形体をアニール処理した。熱処理条件は、1100℃まで昇温したのち、0.1℃/min.で600℃まで降温した。熱処理は大気中の雰囲気で行った。得られたガラス体の複屈折は2nm/cm以下であり、屈折率分布も実質上

均一であり、屈折率の最大値と最小値の差は 1×10^{-6} 以下であった。

【0025】紫外線照射に対する常磁性欠陥の生成を調べるために、上記の透明石英ガラス成型体の一部を切り出し、鏡面に研磨した $10 \times 10 \times 40$ (mm)のガラス体に加工した。該石英ガラス体にArFレーザーを照射し、 193 nm の光の透過率の変化を調べた。ArFレーザーの照射条件は、エネルギー密度 $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ・パルス、周波数 100 ヘルツで行った。図2にArF照射パルス数に対する 193 nm 吸収強度を示した。なお、縦軸の吸収強度はサンプルの厚さ 1 cm 当たりの吸光度で示している。

【0026】

【比較例】上記のガラス作製装置(図1)で、原料としてSiCl₄を用いて同様にガラスを作製した。得られた透明ガラス体のサイズは実施例の場合と同様、外径 120 mm 、長さ 500 mm である。該棒状透明ガラス体を、実施例1と同じ条件で、第二工程から第四工程までの処理を施した。実施例1と同様の条件でArFレーザーを照射し、結果をまとめて図2に示した。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、直接火炎加水分解法において、原料として、メチルトリメトキシシラン等の、前記した化学式 $\text{R}^1, \text{Si}(\text{OR}^2)_3$ を有するアルコキシシラン化合物を原料として使用することにより、従来の石英ガラス光学部材に比して、ガラス中の固有欠陥濃度の低いガラスを作製することができる。その結果、本発明の石英ガラス光学部材は、紫外線照射に対して、常*

*磁性欠陥の生成を抑制することができ、従来の石英ガラス光学部材に比して、耐紫外線性が優れ、かつ、均質性の点で優れるものである。以上のように、本発明は、従来困難とされていた、エキシマレーザーの透過性に優れたステッパーレンズ素材の提供するものである。

【図面の簡単な説明】

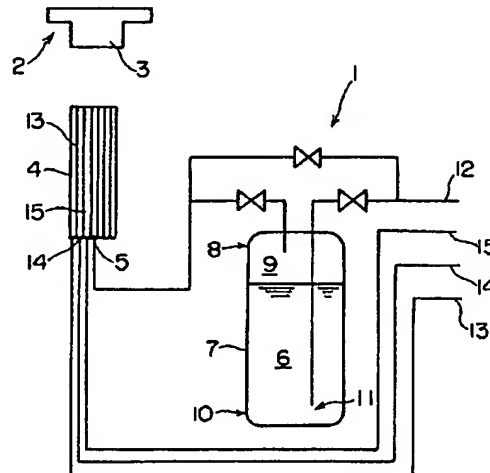
【図1】本発明の一実施例に用いた石英ガラス製造装置の概略図である。

【図2】本発明の一実施例におけるArFレーザー照射パルス数に対する 193 nm の光の吸収曲線を示す図である。

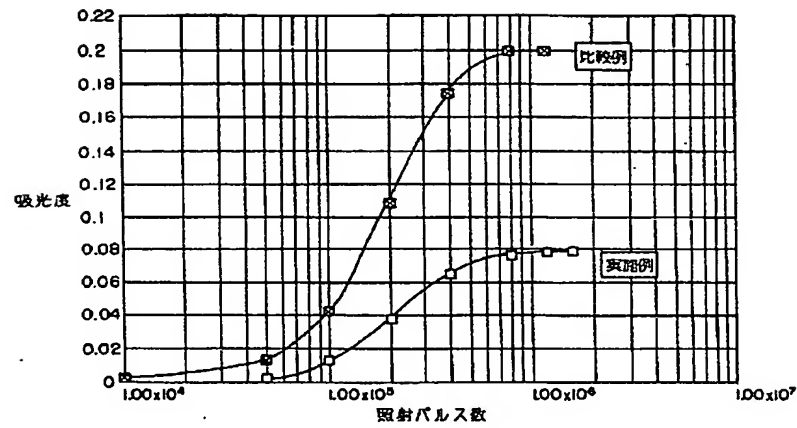
【符号の説明】

- 1 石英ガラス製造装置
- 2 ターゲット部材
- 3 ターゲット部
- 4 四重管バーナ
- 5 中央管路
- 6 メチルトリメトキシシラン
- 7 バブラー
- 8 バブラーの頭部
- 9 上部空間部
- 10 底部
- 11 吹出口
- 12 窒素キャリアガス導入管
- 13 外側管路
- 14 酸素ガス導入用管路
- 15 管路

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 松谷 利勝
 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越
 石英株式会社石英技術研究所内

(72)発明者 滝田 政俊
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
 内